

(2010).

- [9] Fei, Q., Chang, H. N. and Shang, L., "Exploring low-cost carbon sources for microbial lipids production by fed-batch cultivation of *Cryptococcus albidus*", *Biotechnology and Bioprocess Engineering* 16, 482 (2011).

- [10] Fei, Q., Chang, H. N., Shang, L., Kim, N. and Kang, J., "The effect of volatile fatty acids as a sole carbon source on lipid accumulation by *Cryptococcus albidus* for biodiesel production", *Bioresource technology* 102, 2695 (2011).

열화학 플랫폼 : 열분해를 이용한 바이오-오일 생산

김승수, 서동진*

강원대학교 삼척캠퍼스 화학공학과, *한국과학기술연구원 청정에너지연구센터
sskim2008@kangwon.ac.kr, *djsuh@kist.re.kr

서론

원유 공급의 불안정성과 개발도상국의 급격한 경제 성장으로 인한 에너지 소비량 증가와 석유자원의 고갈위기에 대비하여 세계 각국은 신재생에너지 개발연구를 활발하게 진행하고 있으며, 재생 가능한 에너지원(Renewable energy sources)을 확보하여 산업용 및 수송용 연료로 전환하기 위한 연구에 많은 관심이 집중되고 있다. 바이오매스로부터 바이오디젤(Bio-diesel)과 바이오에탄올(Bio-ethanol)을 생산하여 이미 많은 나라에서 대표적 수송용 연료인 경유와 휘발유에 혼합하여 사용하고 있다.

바이오매스(Biomass)는 육상 및 해상에 존재하는 생물자원을 총칭하는 의미로 사용되며, 적절한 전환 기술을 통해 연료 및 화학물질을 생산할 수 있는 재생 가능한 자원이다. 바이오 연료로 전환할 수 있는 바이오매스는 1세대인 사탕무, 옥수수, 사탕수수, 유채, 대두, 해바라기와 같은 식량계 작물이 있으며, 2세대는 목질계 바이오매스(Lignocellulosic biomass), 그리고 3세대인 미세조류(Micro-algae)와 거대조류(Macro-algae)로 구분할 수 있다. 이런 바이오매스 자원을 물리적·화학적 에너지전환기술을 통해 연료로 전환시

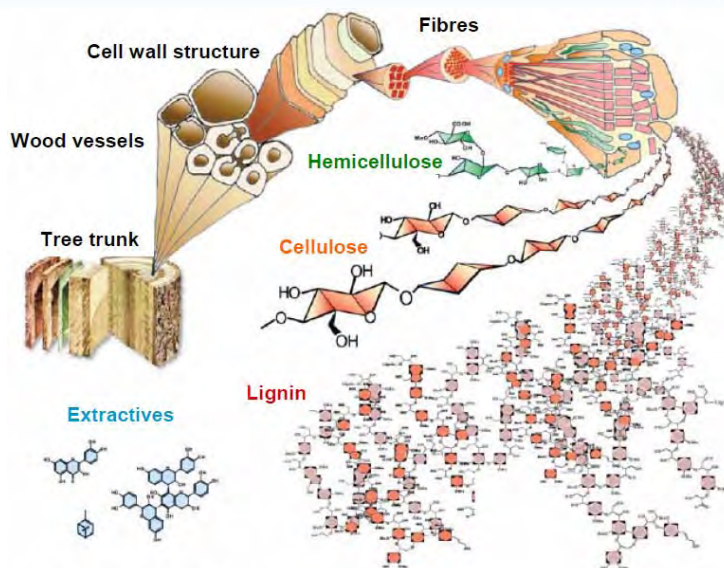
킬 수 있다.

바이오매스는 열분해 과정을 통해 액상의 바이오-오일(Bio-oil), 기상의 가스와 고상의 찍(Char)을 생산할 수 있다. 목질계 바이오매스로부터 재생 가능한 에너지 생산 연구가 전 세계적으로 활발하게 진행되고 있으며, 최근 해조류 바이오매스 자원으로부터 바이오-오일 생산을 위한 연구들이 진행되고 있다. 국내에서도 해조류 대량생산으로부터 각종 유용물질 회수 및 에너지화를 위한 기반 연구가 진행되고 있으며, 국내 에너지 소비량의 약 97%를 해외수입에 의존하고 있는 실정을 고려했을 때 이와 같은 연구의 필요성이 높아지고 있다. 바이오매스의 급속 열분해로부터 생산된 crude 바이오-오일은 화학적 개질을 통해 바이오 리파이너리(Bio-refinery) 기술에 광범위하게 적용이 가능하며, 해조류를 원료로 생산된 바이오-오일 생산은 열에너지와 전력생산 외에 촉매를 이용한 개질을 통해 수송용 연료인 휘발유와 경유 혼합/첨가제와 대체제로 가능한 잠재력을 가지고 있다.

본 원고에서는 바이오매스의 바이오 연료를 생산하기 위한 열분해 기술, 바이오-오일의 특성, 국내외의 기술개발현황에 대해 살펴보고자 한다.

VISIT...

LANZAROTE
Caliente.COM



© Per Hoffmann, Oskar Faix and Ralph Lehnen

그림 1. 목질계 바이오매스의 구조 및 구성성분

바이오매스 열분해

목질계 바이오매스(Lignocellulosic biomass)는 셀룰로스(Cellulose), 헤미셀룰로스(Hemicellulose)와 리그닌(Lignin)으로 구성된 식물성 바이오매스이며, 사람이 식량으로 사용할 수 있는 당질계, 전분계 바이오매스인 1세대 바이오매스 자원과는 대별된다. 목질계 바이오매스는 수종(Plant species)에 따라 30~50%의 셀룰로스, 15~30% 헤미셀룰로스, 10~30%의 리그닌과 소량의 유·무기물로 구성되어 있으며, [그림 1]에 구조 및 구성성분을 나타냈다.

열분해(Pyrolysis)는 산소가 없는 조건 혹은 희박한

상태에서 고온으로 바이오매스와 같은 유기물질을 분해하는 방법이며, 바이오매스에 열분해를 적용할 경우 반응조건에 따라 생성물 분포가 다양하게 나타나는데, [표 1]에는 열분해 기술 각각에 대한 반응조건과 그 조건에서 생성되는 주요 생성물을 나타내었다. 탄화(Carbonization)는 2~3일 정도 오랜 시간 동안 서서히 바이오매스를 열분해를 시킬 경우 주요 생성물이 숯(Charcoal)이 된다. 급속 열분해(Fast pyrolysis)는 650 °C 이하의 온도에서 반응시간이 5초 이내일 경우 바이오-오일(bio-oil)이 주요 생성물이 된다. 바이오매스로부터 바이오-오일 생산을 위해 짧은 시간에 바이

표 1. 열분해 방법에 따른 생성물

Pyrolysis technology	Residence time	Heating rate	Temperature, °C	Products, wt%		
				Liquid (bio-oil)	Solid (char)	Gas
Carbonization	Days	Very low	400-500	~30	33	35
Conventional	5-30 min	Low	400-500	~50	25	25
Torrefaction	~30 min	Low	~290	0-5	77	23
Fast	0.5-5.0 s	Very high	<650	~75	12	13

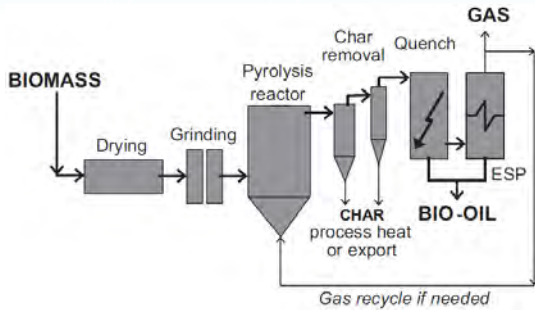


그림 2 유동층 반응기를 사용한 급속 열분해 공정

오메스로 열전달이 진행되어야 하기 때문에 승온속도가 매우 높아야한다. 바이오-오일 수율을 높이기 위해 급속 열분해를 적용할 경우 액상의 바이오-오일 수율은 최대 75 wt%까지 도달할 수 있다.

급속 열분해로부터 바이오-오일의 수율을 최대화하기 위해 약 500 °C 부근의 온도를 일정하게 유지하고, 생성된 물질의 2차 반응으로 추가적인 분해 및 재증합을 억제하기 위해 증기(Vapors) 체류 시간을 최소화해야 하는데, 증기의 급속히 냉각해야 바이오-오일의 수율을 높일 수 있다. 이런 조건을 만족시키기 위해 유동층 반응기(Fluidized bed reactor)가 사용된다. [그림 2]에 바이오-오일 생산을 위한 일반적인 급속

열분해 공정을 나타냈다. 급속 열분해공정은 먼저 5초 이내의 짧은 반응시간동안에 바이오매스를 효율적으로 분해하기 위해 시료를 충분히 건조하고 파쇄를 해야 한다. 이렇게 준비된 시료를 500 °C 전·후의 온도로 고정된 유동층 반응기에 연속적으로 주입하면 5초 이내의 짧은 시간에 열분해반응이 진행되며, 생성물인 최는 사이클론(Cyclone)을 통해 포집이 되고, 대부분의 증기상 생성물은 응축기(Condenser)에서 바이오-오일로 회수되며, 이때 회수되지 못하는 에어로졸 형태의 생성물은 전기집진기(Electro static precipitator: ESP)에서 회수된다. ESP에서도 응축되는 않는 것이 가스 생성물인데 이 가스는 필요하다면 유동층 반응기내로 순환시켜서 층 물질(Bed material)의 유동화를 위해 사용될 수 있다.

바이오매스를 600 °C이하의 온도에서 반응시간 5초 이내로 급속 열분해(Fast pyrolysis)할 경우 생성물은 아래 [그림 3]과 같이 고체인 최, 액체인 바이오-오일 및 가스 생성물이 반응조건에 따라서 각각 만들어진다. 최는 Ca, K, P과 같은 다량의 무기물을 함유하고 있으므로 토양개량제(soil conditioner) 등으로 활용이 가능하고, 가스는 주요 구성성분이 CO, CO₂, H₂ 및 C₄ 이하의 탄화수소이므로 공정의 열원으로 활용이

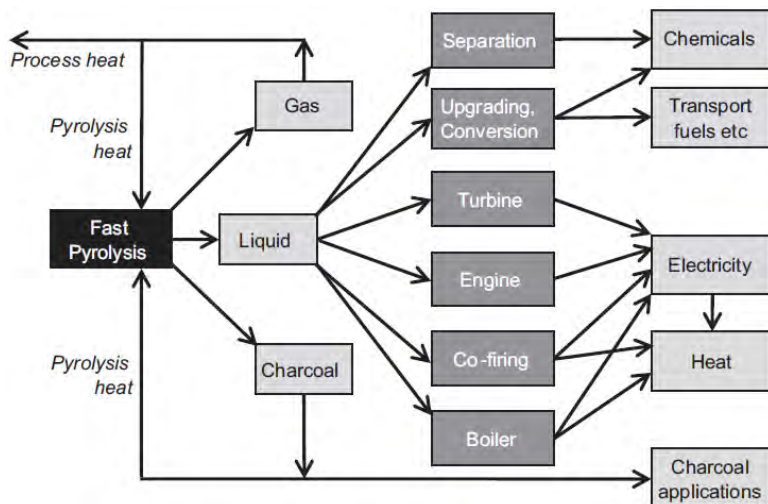


그림 3. 바이오매스의 급속 열분해로부터 생성된 생성물과 활용분야

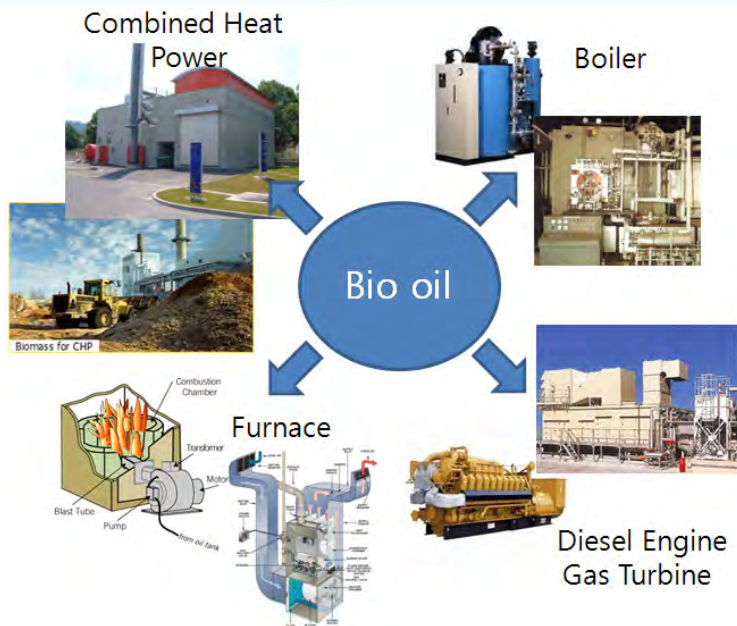


그림 4. 급속 열분해로부터 생산된 바이오-오일의 적용 분야

가능하다. 액체인 바이오-오일(Bio-oil)은 촉매를 활용한 업그레이드로 석유화학산업의 원료물질과 수송용 연료인 휘발유와 경유의 첨가제/혼합제로 활용이 가능하고, 보일러용 연료로 바로 활용하여 전기와 열을 생산할 수 있다.

바이오매스의 급속 열분해로부터 제조된 바이오-오일과 중유의 특성을 [표 2]에 나타내었다. 국내에서 RPS(신재생에너지 공급의무화) 대응을 위해 발전용 바이오중유 시범보급사업 추진에 관한 고시가 제정되었는데, 몇 가지 중요 물리적 특성을 [표 2]에 함께 나타냈다. 바이오-오일은 수분함량이 15~30%로 높고, 오일상에 유기산인 아세트산(Acetic acid)와 포름산(Formic acid)을 많이 함유하기 때문에 pH가 2~3으로 낮은 값을 나타내는데, 장기간 보관과정과 사용 중에 장비의 부식을 유발할 수 있다. 또한 바이오-오일에는 일반적으로 산소원소 함량이 35~40 wt%로 매우 높다. 발열량이 중유나 탄화수소유보다 낮은 것은 열분해과정에서 생성되는 수분과 오일 내에 존재하는 높은 산소함량 때문이다.

[그림 4]에는 바이오-오일의 적용 분야를 나타냈다. 바이오-오일은 기존의 산업용 및 보일러용 연료로 사용되고 있는 등·경유에 혼합하여 연소가 가능한 하므로 직접 난방 및 발전용으로 활용이 가능할 것으로 판단된다. 또한 바이오-오일 자체에 다량의 산소원자가 함유되어 있어 단위부피당 열량이 낮는데, 이런 문제를 개선하기 위해 수소첨가탈산소반응을 유도하기 위한 최적의 촉매를 선정하고, 촉매반응을 거쳐 바이오-오일의 품질을 개선하여 바이오-가솔린(Bio-gasoline)과 그린 디젤(Green diesel)로 전환시켜 “석유 및 석유대체연료 사업법”에 명시된 수송용 연료조건을 만족한다면, 수송용 연료 첨가제/대체제로 활용이 가능하다. 특히 급속 열분해로 생성된 바이오-오일은 특이한 화학적 조성과 수분함량, 미세입자 함유량 등 연료로서의 불리한 요소가 많음에도 불구하고 화석연료와는 달리 탄소 중성(Carbon neutral)의 대체 연료 이용가능성이 입증되어 미국과 유럽을 중심으로 특별한 개질 공정 없이 고정연소시설을 대상으로 활용되고 있다.

표 2. 목질계 바이오매스로부터 제조된 바이오-오일과 중유의 일반적 특성

Physical property	Bio-oil	Heavy fuel oil	Bio-heavy oil*
Moisture content, wt%	15-30	0.1	< 0.20
pH	2.5	-	-
Specific gravity	1.2	0.94	< 0.991
Elemental composition, wt%			
C	54-58	85	-
H	5.5-7.0	11	-
N	0-0.2	0.3	< 0.3
O	35-40	1.0	-
Ash	0-0.2	0.1	< 0.1
HHV, MJ/kg	16-19	40	> 37.8
Viscosity (at 50 °C), cP	40-100	180	-
Solids, wt%	0.2-1	1	-
Distillation residue, wt%	up to 50	1	-

*국내 발전용 바이오중유 시범보급 사업 추진을 위한 고시

급속 열분해로부터 생성된 바이오-오일을 탈산소반응(Deoxygenation)을 유도하여 휘발유(Gasoline), 경유(Diesel), 등유(Kerosene)와 같은 수송용 연료로 업그레이드할 수 있으며, 적용 가능한 정제과정(Conventional refining) 또는 촉매 열분해(Catalytic

pyrolysis) 기술을 [그림 5]에 나타냈다. 생성물 업그레이드를 위해 적용할 수 있는 기술은 수첨공정(Hydrotreating), 촉매 열분해(Catalytic cracking), 에스테르화 반응(Esterification)과 가스화 반응(Gasification)으로 합성가스(Syngas) 제조 후 탄화

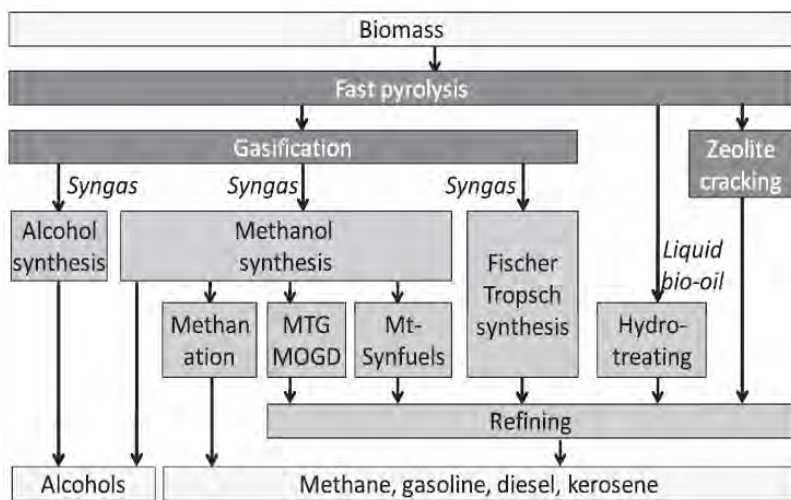


그림 5. 바이오-오일 업그레이드로 바이오연료와 케미컬 제조

수소와 알콜 제조를 고려할 수 있다.

최근 목질계 바이오매스뿐만 아니라 바다에서 거대 조류의 대량생산으로부터 에너지화를 위한 연구들이 국·내외에서 활발하게 진행되고 있다. 목질계 바이오매스는 구성 성분 중 리그닌을 포함하고 있으므로 페놀계 화합물(Phenolic compounds)이 다량 생성되는 것으로 알려져있다. 그러나 해조류는 바이오-오일에는 ethanone, furanone, phenol, cyclopentene, cyclopentenolone, pyridine 및 isosorbide와 같은 방향족 화합물(Aromatic compounds)가 주로 생성되는 것을 확인하였으며, 특히 dianhydro-mannitol에 대한 선택성이 매우 높았으며, 이것은 수송용 연료인 휘발유 첨가제나 대체재로의 바로 사용할 수 있는 가능성을 알려주는 결과이다.

상업화 추진 동향

문헌에 보고된 열분해 바이오-오일 생산 공정 현황을 [표 3]에 정리하였다. 바이오매스의 열분해를 통한 바이오-오일의 생산 공정은 1970년대 후반부터 1980년대 초반까지 실험실 규모 이상으로 시도된 사례가 있었으나 성공적이지 못하였다. 그러나 바이오매스 열분해에서 열전달이 매우 중요하다는 점을 고려하여 유동층을 이용한 급속 열분해공정의 개발이 1980년부터 1990년대까지 캐나다 워털루대학에서 이루어지면서 이후 여러 기관에서의 상용규모에 가까운 운전까지 이어졌다.

캐나다의 Dynamotive는 워털루대학의 공정을 발전시킨 기포유동층의 RTI 공정을 스케일업 하여 2005년부터 폐목재를 원료로 130 톤/일 규모의 바이오-오일 생산 공장을 West Lorne에 세워 가동하기 시작하였고, 고품 폐기물을 원료로 하는 200 톤/일 규모의 Guelph 공장을 2007년부터 가동하기 시작하여 열분해 분야에서 상업화의 선두주자로 나섰다. 또한 열분해 바이오-오일의 고품질화를 위하여 IFP와 함

께 BINGO라고 하는 2단계 수소화 처리 공정을 개발하기도 하였다. 그러나 현재까지 알려진 바로는 공정의 안정성과 경제성 확보가 쉽지 않아 운전이 중단되고 상업화에도 큰 진전을 보지 못하고 있으며 최근에는 파산 소식도 들려온다. 캐나다 Ensyn사는 RTP라고 불리는 순환유동층 열분해 공정을 개발하여 1989년 이후 상용화에 나서고 있다. 현재 바이오매스 처리 용량 최소 100 톤/일 이상의 5군데 상용화 공장에서 연간 3,700만 갤런 이상의 RFO 바이오-오일을 생산하고 있다. 대표적 설비는 2006년부터 가동 중인 처리 용량 150 톤/일 규모의 캐나다 온타리오주 Renfrew 공장으로 올해 4월초 CRIBE로부터 지속적인 운전과 증설을 위하여 1500만 캐나다 달러를 투자 받기로 하였다. Ensyn은 수송용 연료나 화학제품으로의 고품질화를 위하여 Honeywell의 UOP와 Envergent를 설립하였고 브라질, 말레이시아 등 세계 각지에서 바이오매스 열분해의 상용화에 나서고 있다. 핀란드 Fortum은 2013년 11월부터 세계 최초로 열분해 바이오-오일을 이용하여 30 MW 열병합 발전을 본격적으로 시작하였는데 이는 현재로서는 가장 현실적인 적용 사례로 볼 수 있다. Joensuu에 설치된 이 설비는 연간 5만 톤 바이오-오일 생산 규모의 순환유동층의 열분해 장치와 기포유동층의 보일러를 결합한 것으로서 최초 VTT의 순환유동층 열분해 기술로 시작하여 2009년 이후 Metso, UPM 등과 협력하여 이루어 낸 결과이다.

2005년 독일의 Pytec에서 함부르크 동남쪽 Malli β 에서 설치된 회전 디스크형 6 톤/일 규모의 파일렛 플랜트는 ablative 열분해의 대표적 사례로 디젤 열병합 발전과 연계되었지만 장치의 마모와 복잡한 설비 자체의 문제점 때문에 상용 규모의 장치로의 발전으로 이어지지는 못하고 있다. Ablative 열분해의 다른 형태인 auger 열분해는 컴팩트한 설비가 가능하여 소형 이동형 열분해 장비로서 가능성을 주목받고 있으나

아직은 스케일업에 한계가 있는 것으로 알려져 있다. 2013년 9월 독일 칼스루헤의 KIT는 twin auger 반응을 이용한 장치로 0.5 톤/시간 규모의 바이오매스를 열분해하고 생산된 바이오-오일과 촉를 슬러리 형태로 가스화한 다음 고온의 합성가스를 정제하고 이를

Fisher-Tropsch 반응으로 바이오가솔린을 만드는 4 단계의 파일럿 규모의 Bioliq 공정의 운전에 성공하고 2014년 중반에 쥘 등으로부터 고품질의 연료를 공급할 것이라고 발표하였다. 네덜란드의 BTG는 유동층과 ablative 열분해의 특성을 지닌 rotating cone 열분

표 3. 열분해 바이오-오일 생산 공정 현황 (2012년, 10 kg/h 이상)

Host organization	Country	Technology	Capacity kg feed/h	Capacity kg bio-oil/h	Applications	Status
ABRITech/Advanced Biorefinery Inc., Forespect	Canada	Auger	70-700 2,000		Fuel	Operational commissioning
Agri-Therm/University of Western Ontario	Canada	Fluid bed	420		Fuel	Upgrade
Biomass Engineering Ltd.	UK	Fluid bed	250		Fuel and products	Construction
BTG	Netherlands	Rotating cone	250	200	Fuel and chemicals	Operational
BTG BioLiquids EMPYRO	Netherlands	Rotating cone	6,500	5,000	Fuel	In design phase
Ensyn several	Canada & USA	Circulating fluidized bed	3-3,100	2-2,350	Fuel and chemicals	Operational
Fraunhofer UMSICHT	Germany	Ablative	250		Fuel	Commissioning
Fortum	Finland	Fluid bed	10,000		Fuel	Construction
Genting	Malaysia	Rotating cone	2,000		Fuel	Dormant
GTI	USA	Hydropyrolysis	50		Transportation fuel	
Iowa State University	USA	Fluidized bed	10		Fractionated oils for fuels and products	Operational
KIOR	USA	Catalytic fast pyrolysis	21,000		Transportation fuel	Commissioning
KIT	Germany	Twin auger	1,000		Transportation Fuel	Operational
Metso	Finland	Fluid bed	300		Fuel	Operational
Mississippi State University	USA	Auger	200	150	Fuel	Construction
National Renewable Energy Laboratory	USA	Fluid bed	12	10	Fuels and chemicals	Operational
Pytec	Germany	Ablative	250		Fuel	Commissioning
Red Arrow/Ensyn several	USA	Circulating fluidized bed	125-1,250		Food products and fuel	Operational
Renewable Oil International LLC	USA	Auger/moving bed	105		Fuel	Operational
RTI International	USA	Catalytic fast pyrolysis	40		Transportation fuel	Construction
UDT	Chile	Fluid bed	15		Fuel and chemicals	Operational
UOP	USA	Circulating fluidized bed	40		Transportation fuel	Construction
University of Science and Technology of China, Hefei	China	Fluid bed	120		Fuel	Operational
Virginia Tech	USA	Fluid bed	250		Fuel	Operational
VTT	Finland	Fluidized bed	20		Fuel	Operational

Source: Jani Lehto, Anja Oasmaa, Yrjö Solantausta, Matti Kyto and David Chiamonti, "Fuel oil quality and combustion of fast pyrolysis bio-oils", VTT technology 87 (2013).

해로 상용화를 추진하고 있다. BTG는 개발된 기술로 최초의 상업화 시설을 팜 부산물 EFB(Empty Fruit Bunch)로부터 시간당 2톤의 바이오-오일을 생산하는 규모로 말레이시아에 설치하여 2005년부터 운전을 시작하였으나 지금은 중단되었다. 이후 BTG-BTL을 설립하고 상업화를 위한 노력을 계속하였고 여러 산업체와 컨소시엄을 구성하여 EMPYRO 프로젝트를 시작하였다. 이 프로젝트는 Hengelo의 AkzoNobel 공장에 시간당 5 톤 규모의 25 MW polygeneration 열분해 장치를 설치하여 바이오오일, 공정 스팀, 전기, 유기산을 공급하는 것으로 2014년 2월에 공장 건설이 시작되었다.

미국의 KiOR는 기존 정유공장의 FCC(Fluid Catalytic Cracking) 공정과 수첨공정(Hydrotreating) 기술을 응용하여 바이오매스로부터 가솔린, 디젤, 연료유를 생산하고 있다. 2012년부터 미시시피주 Columbus에 하루 500톤을 처리하여 연간 1300만 갤런의 연료를 생산하는 설비를 가동하고 있는데 실제로는 2013년 4/4 분기에 41만 갤런을 생산하였고 2013년 생산량이 92만 갤런에 불과해 목표치에 크게 미달하고 있는데 이는 아직 스케일업에 따른 문제를 완전히 해결하지 못했기 때문인 것으로 보인다. 2014년 초에는 공장의 가동을 중단하고 수율을 높이고 경제성을 확보하는 성능 개선 연구가 계속되는 등 아직은 안정적인 가동은 되지 않고 있다. 아직까지 규모는 크지 않지만 미국 일리노이주 Des Plains의 GTI에서 개발하고 있는 IH2라 불리는 고압 수소를 이용한 열분해 및 처리의 2단계 공정은 바이오매스를 열분해 후 따로 촉매 업그레이딩을 하는 기존 기술에 비하여 보다 경제적으로 가솔린 및 디젤의 생산이 가능한 기술로 주목을 받고 있다. DOE의 지원을 받아 2012년 50 kg/일 바이오매스 처리 규모의 연속 공정을 설치 및 운전하였고 현재 5 톤/일 규모의 실증 공장의 설계가 진행되고 있다. 1단계 열분해는 기포유동층, 2단계

수소 처리는 고정층 반응시스템이고 두 단계 모두 Criterion 촉매를 사용하며 필요한 수소는 2단계 수소 공정 후 생성된 C1-C3 기체를 개질하여 공급이 가능한 것으로 알려져 있다. 그러나 고압 수소 분위기의 열분해 장치에 바이오매스를 투입하는 문제를 비롯한 여러 기술적인 문제가 아직은 해결 과제로 남아있는 상태이다.

국내에서는 대경에스코에서 정부과제의 지원으로 1 kg/시간 규모의 실험실 장치를 시작으로 하여 기포유동층 열분해 기술을 개발하고 2012년 충북 괴산에 말레이시아에서 구입한 팜 EFB를 원료로 하는 2 톤/일 규모의 열분해 장치를 설치, 운전한 바 있다. 목질계 바이오매스로부터 열분해를 통하여 바이오-오일을 생산하고 이를 활용하는 분야에서 실제로 상용화가 진행되고 있는 Fortum과 KiOR에서와 다른 산업체에서의 기술 개발 현황 및 계획에서 보면 바이오-오일은 발전용, 난방용 연료로서의 활용은 상업화에 근접하고 있으나 수송용 연료는 아직도 기술적으로 해결해야 할 많은 난제가 남아있음을 알 수 있다. 당연히 상업적인 규모의 해조류를 이용한 열분해 바이오-오일 생산은 없는 실정이다.

결론

바이오매스 급속 열분해로부터 생산된 바이오-오일은 저장과 운송이 쉽고, 적절한 전환공정을 거쳐 화학산업의 원료물질로도 활용이 가능한 것이 다른 신·재생에너지와 차별화되는 장점이다. 목질계 바이오매스와 해조류 바이오매스의 급속 열분해로부터 바이오-오일 생산을 위한 다양한 연구와 상업화가 시도되고 있으며, 향후 바이오-오일이 시장에 성공적으로 도입되기 위해 식량자원이 아닌 바이오매스의 확보와 바이오-오일의 업그레이드 기술이 확보되어 기존 연료에 혼합제/첨가제 형태로 도입되는 것이 바람직할 것으로 판단된다.